



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Patentschrift**
⑩ **DE 29 02 982 C 2**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 10 M 169/06
C 10 M 117/04
C 10 M 117/06
C 10 M 129/58
C 10 M 133/06

②1 Aktenzeichen: P 29 02 982.1-43
②2 Anmeldetag: 26. 1. 79
④3 Offenlegungstag: 2. 8. 79
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 9. 1. 92

DE 29 02 982 C 2

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
30.01.78 US 873147

⑦3 Patentinhaber:
Exxon Research and Engineering Co., Florham Park,
N.J., US

⑦4 Vertreter:
Hegel, K., Dipl.-Chem. Dr.-Ing., 2000 Hamburg;
Dickel, K., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte, 8000 München

⑦2 Erfinder:
Clarke, George A.; Harting, Gary L., Westfield, N.J.,
US

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
US 37 30 896
US 36 23 982

⑤4 Schmierfettmischung

DE 29 02 982 C 2

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf eine Schmierfettmischung, die eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit gegenüber Salzwasser besitzt.

Die Verdickung von Fett mit Lithiumseifen ist nach dem Stande der Technik allgemein bekannt; derartige Fettmassen haben weite Verbreitung bei einer großen Zahl von Anwendungen gefunden. Im allgemeinen können jedoch diese Fette nicht mit guter Wirkung in Seewasser verwendet werden, da sie gegen Salzwasser und Brackwasser verhältnismäßig wenig beständig sind.

Es ist allgemein bekannt, daß Rostverhinderer und verschiedene andere Zusätze den Fettmassen zugesetzt werden können, um die Eigenschaften solcher Fette zu verbessern. So beschreibt beispielsweise die US-PS 32 71 309 ein oleophiles, durch Ammonium modifiziertes, mit Ton verdicktes Fett, welches ein Metallcarbonat und gegebenenfalls ein Molybdän- oder Antimonsulfid und Bleinaphthenat enthält, um die Hochdruckeigenschaften zu verbessern. Die US-PS 36 23 982 beschreibt übliche Fette auf Calciumbasis, die eine Kombination von Bleinaphthenat, einen Dialkyldimethyl-quaternären-ammoniumnitrit oder -nitrat und gegebenenfalls ein Fettsäureimidazolinalkyldiamindicaprylat als rostverhindernden Zusatz aufweisen. Obwohl das Patent die allgemeine Eignung eines derart modifizierten Fettes auf Calciumbasis bei Anwendungen auf dem Gebiet der Marine einschließlich Salzwasserumgebung behauptet, wird doch speziell angegeben, daß eine solche rostverhindernde Additivkombination zur Verhütung einer Salzwasserkorrosion nicht wirksam ist, wenn diese Masse Fetten auf Lithiumbasis zugesetzt wird.

Die US-PS 37 30 896 beschreibt eine Tieftemperaturfettmasse, die wirksame rostverhindernde Eigenschaften besitzt und zum größeren Teil aus einem synthetischen Kohlenwasserstoffschmiermittel, wie monoalkyliertem Benzol, einer fettbildenden Menge der Lithiumseife einer Fettsäure und einer rostverhindernden Menge von Bleinaphthenat, Didoecyldimethyl-quaternären-ammoniumnitrit oder -nitrat und einem Fettsäureimidazolinalkyldiamindicaprylat besteht. Wie im Patent angegeben ist diese besondere rostverhindernde Kombination zwar wirksam, indem sie bei einem Schmierfett aus Lithiumseife und synthetischem Kohlenwasserstoff einen Schutz gegen das Rosten in Salzwasser schafft, aber sie ist bei den üblichen Fetten aus Lithiumseife und Erdöl nicht wirksam.

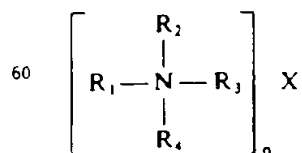
Die US-PS 39 40 339 beschreibt ein Schmierfett, das eine ungewöhnliche Eignung zum Schutz von Metallflächen gegen Rosten oder Korrosion in Gegenwart von Salzwasser besitzt; es besteht aus einem Fettverdickungsmittel in Form eines Lithiumkomplexes, der aus einer Lithiumseife von Hydroxyfettsäuren mit 12 bis 24 Kohlenstoffatomen und Borsäure und einer Korrosions-hindernden Kombination von Dialkyldimethylammoniumnitrit und einem Aminoimidazolin besteht. Obwohl diese Fettmasse in der Tat ausgezeichnete Beständigkeit gegen Salzwasserkorrosion aufweist, ist sie bei Verwendung zum Schutze von Gummiverschlüssen nicht besonders geeignet, da sie oft ein Brüchigwerden des Kautschuks verursacht.

Der Erfindung liegt dementsprechend die Aufgabe zugrunde, eine Schmierfettmischung mit verbesserter Korrosionsbeständigkeit gegenüber Salzwasser zur Verfügung zu stellen, die im besonderen für den Einsatz der Marine geeignet ist und speziell wirksam bei der Anwendung auf Gummibestandteile ist.

Gelöst wird diese Aufgabe gemäß der Erfindung durch eine Schmierfettmischung, bestehend aus einem Grundöl als Hauptbestandteil sowie 2 bis 30 Gew.-% eines Verdickungssystems, dessen Bestandteile eine Lithiumseife einer C₁₂- bis C₂₄-Hydroxyfettsäure und ein Monolithiumsalz von Borsäure sowie eine rostverhindernde Menge einer Kombination aus 0,05 bis 10 Gew.-% Metallnaphthenat, bei dem das Metall die in den Gruppen I bis IV des Periodischen Systems der Elemente aufgeführten Metalle umfaßt, und 0,05 bis 10 Gew.-% quaternärem Ammoniumsalz, das zwei Alkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und zwei Alkylgruppen mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen enthält, umfassen.

Im allgemeinen kann eine große Zahl von Metallsalzen von Naphthensäure in den Rostverhinderungsmitteln gemäß vorliegender Erfindung verwendet werden. Wie bekannt, wird der Ausdruck "Naphthensäuren" auf Mischungen von Carbonsäuren angewendet, die im allgemeinen von der Alkaliwäsche von Erdölfractionen herrühren. Im allgemeinen sind die Naphthensäuren komplexe Mischungen normaler und verzweigter aliphatischer Säuren, Alkylderivate von Cyclopentan- und Cyclohexancarbonsäuren und Cyclopentyl- und Cyclohexylderivaten aliphatischer Säuren. Das Naphthenat kann ein Salz darstellen, das mit den Metallen der Gruppe I bis IV des Periodischen Systems nach Mendeleev mit Alkali- und Erdalkalisalzen gebildet ist; dabei sind die Schwermetallsalze besonders wirksam und werden daher vorzugsweise benutzt. Zink, Blei, Lithium und Magnesium sind die bevorzugten Naphthenate, die gemäß der Erfindung verwendet werden.

Eine große Zahl von quaternären Ammoniumsalzen kann allgemein in der rostverhindernden Zusammensetzung gemäß der Erfindung verwendet werden. Wie bekannt, werden quaternäre Ammoniumsalze durch die folgende Strukturform wiedergegeben:



In dieser bedeuten

R₁, R₂, R₃ und R₄, die gleich oder verschieden sein können, organische Reste;
X ist ein saures Anion, und

n ist eine Zahl, die der Valenz dieses Anions entspricht.

Erfindungsgemäße quaternäre Verbindungen sind die Ammoniumsalze, die zwei niedere Alkylgruppen von 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und zwei höhere Alkylgruppen von 8 bis 24 Kohlenstoffatomen besitzen. Die besonders bevorzugten quaternären Verbindungen sind Dimethyl-dialkylammoniumsalze, bei denen die Alkylgruppen 10 bis 20 und am besten 12 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten.

Die Beschaffenheit des anionischen Restes X ist nicht kritisch; es kann sich um ein Halogen, wie Chlor, Brom oder Jod handeln, oder einen Alkoxyrest, wie eine Methoxy- oder Äthoxygruppe, einen schwach sauren Rest wie Acetat oder einen stark sauren Rest wie Sulfat, Nitrat oder Hydroxid. Besonders bevorzugt werden die stärkeren Säuren, und im besonderen die Stickstoff-haltigen Säuren, wie Salpetersäure, salpetrige Säure und untersalpetrige Säure. Eine besonders bevorzugte quaternäre Ammoniumverbindung ist Dimethyl-Dicocoammoniumnitrit.

Die mit Lithium verdickten Fettmassen, die gemäß vorliegender Erfindung verwendet werden, bestehen aus einem Komplex einer Lithiumseife von Hydroxyfettsäure und Borsäure.

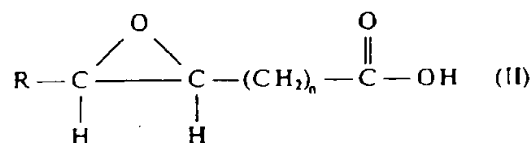
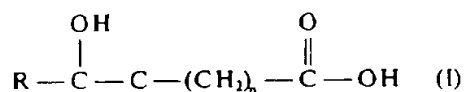
Die Hydroxyfettsäuren, die bei der Herstellung der Fette gemäß der Erfindung verwendet werden, besitzen etwa 12 bis etwa 24, vorzugsweise etwa 16 bis etwa 20, Kohlenstoffatome. Eine besonders bevorzugte Hydroxyfettsäure ist Hydroxystearinsäure, beispielsweise 9-Hydroxy-, 10-Hydroxy- oder 12-Hydroxystearinsäure, am besten die letztere. Ricinolsäure, die eine ungesättigte Form der 12-Hydroxystearinsäure darstellt und eine Doppelbindung in der 9,10-Stellung aufweist, kann ebenfalls verwendet werden. Andere brauchbare Hydroxyfettsäuren sind 12-Hydroxybehensäure und 10-Hydroxypalmitinsäure.

Zusammen mit der Borsäure und der Hydroxyfettsäure kann eine zweite Hydroxycarbonsäure verwendet werden; sie soll im allgemeinen eine Hydroxylgruppe an einem Kohlenstoffatom aufweisen, das nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome von der Carboxylgruppe entfernt ist. Diese Säure besitzt etwa 3 bis etwa 14 Kohlenstoffatome und kann entweder eine aliphatische Säure sein, wie Milchsäure, 6-Hydroxydecanonsäure, 3-Hydroxybutanonsäure, 1-Hydroxycapronsäure, 4-Hydroxybutanonsäure, 6-Hydroxy-alpha-hydroxystearinsäure oder eine aromatische Säure wie Parahydroxybenzoesäure, Salicylsäure, 2-Hydroxy-4-hexylbenzoesäure, Metahydroxybenzoesäure, 2,5-Dihydroxybenzoesäure (Gentisinsäure), 2,6-Dihydroxybenzoesäure (Gammaresorcinsäure), 4-Hydroxy-4-methoxybenzoesäure; oder eine Hydroxy-aromatische aliphatische Säure wie Orthohydroxyphenyl-Metahydroxyphenyl-, oder Parahydroxyphenylelessigsäure. Es kann auch eine Cyclo-aliphatische Hydroxysäure wie etwa Hydroxycyclopentylcarbonsäure oder Hydroxynaphthensäure ebenfalls verwendet werden. Besonders brauchbare Hydroxysäuren sind Milchsäure, Salicylsäure und Parahydroxybenzoesäure.

Anstelle der Verwendung einer freien Hydroxysäure des letzteren Typs bei der Herstellung des Fettes kann man auch einen niederen Alkoholester, beispielsweise den Methyl-, Äthyl- oder Propyl-, Isopropyl- oder sekundären Butylester dieser Säure verwenden, beispielsweise Methylsalicylat, um eine bessere Dispersion zu ermöglichen, wenn das Salz unlöslich ist.

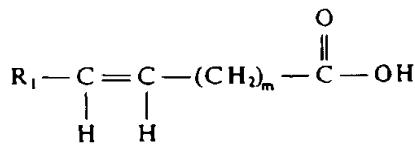
Die bei dieser Erfindung verwendete Lithiumfettmasse kann ebenfalls eine Kombination mindestens einer Lithiumseife, die sich von einer Fettsäure mit einer Hydroxygruppe, einer Epoxygruppe oder einer Äthylenischen Bindung ableitet, mit mindestens einer Dilithiumseife, die eine gradkettige Dicarbonsäure enthält, darstellen.

Wenn eine durch eine Hydroxy- oder Epoxygruppe substituierte Fettsäure verwendet wird, kann diese im allgemeinen durch folgende Strukturformeln wiedergegeben werden:



In diesen bedeutet R Wasserstoff oder einen geradkettigen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 27 Kohlenstoffatomen, wobei n eine ganze Zahl von 0 bis 27 darstellt. Dabei sei darauf hingewiesen, daß die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in den beiden Resten R und den Gruppen: $(\text{CH}_2)_n$ 5 bis 27 betragen soll. Wenn daher der Rest R 27 Kohlenstoffatome enthält, muß der Wert von n null sein, und wenn n den Wert 27 hat, muß der Rest R aus Wasserstoff bestehen. Bei der bevorzugten Ausführungsform besitzt n den Wert von 7 bis 13 und bedeutet einen gradkettigen Kohlenwasserstoffrest, der von 7 bis 13 Kohlenstoffatome enthält. Der Rest R ist entweder Wasserstoff oder ein gradkettiger oder verzweigtkettiger Kohlenwasserstoffrest, der 1 bis 10 Kohlenstoffatome enthält. Bei der besten Ausführungsform hat n den Wert: 7, und der Rest R ist ein gradkettiger Kohlenwasserstoffrest, der 8 Kohlenstoffatome enthält.

Die äthylenisch ungesättigte Fettsäure, die gemäß vorliegender Erfindung weiterhin verwendbar ist, entspricht im allgemeinen folgender Formel:



In dieser wird

R_1 unabhängig von der gleichen Gruppe der Reste R in der vorher angegebenen Formel gewählt;
 m ist eine ganze Zahl von 0 bis 27 im gleichen Sinn, wie n in der vorhergehenden Formel den Wert zwischen 0 und 27 besitzt.

Im gleichen Sinne soll der Rest R_1 und der Wert von m allen anderen Bedingungen entsprechen, die bei der vorhergehenden Formel im Hinblick auf den Rest R und den Wert von n angegeben sind; dies gilt auch für die bevorzugte und die beste Ausführungsform.

Zusammen mit der Lithiumseife, die sich von einer funktionell substituierten Fettsäure herleiten, und der Dilithiumseife einer Dicarbonsäure kann noch eine zweite Hydroxycarbonsäure verwendet werden. Diese zweite Säure soll 3 bis 14 Kohlenstoffatome besitzen und eine OH-Gruppe an einem Kohlenstoffatom aufweisen, das nicht mehr als 6 Kohlenstoffatome von der Carbonsäure-Gruppe entfernt ist, wie dies oben bei der anderen Verbindung bereits beschrieben ist.

Bei den Hydroxy-substituierten Fettsäuren, die als Verdickungsmittel für den Grundstoff in Kombination mit der Dilithiumkomponente verwendet werden können, handelt es sich um 9-, 10-, und 12-Hydroxystearinsäure, 12-Hydroxybehensäure und 10-Hydroxypalmitinsäure. Bei den verwendbaren Epoxy-substituierten Fettsäuren handelt es sich um 12,13-Epoxystearinsäure, 15,16-Epoxystearinsäure, 9,10-Epoxystearinsäure und 9,10-Epoxy-palmitinsäure. Bei den äthylenisch ungesättigten Fettsäuren, die erfindungsgemäß verwendet werden können, handelt es sich um Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure und Palmitoleinsäure.

Die Dicarbonsäuren, die bei dem Fett gemäß vorliegender Erfindung verwendet werden können, sollen 4 bis 12 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 6 bis 10 Kohlenstoffatome aufweisen. Bei diesen Säuren handelt es sich um Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Pimilinsäure, Azelainsäure, Dodecandionsäure und Sebacinsäure. Dabei werden Sebacinsäure und Azelainsäure bevorzugt.

Der gesamte Lithiumseifengehalt der Fettmasse gemäß der Erfindung beträgt etwa 2 bis etwa 30 Gew.-%, vorzugsweise etwa 5 bis etwa 20 Gew.-%, berechnet auf die Gesamtmasse; dies gilt auch in dem Fall, wenn mehr als eine Lithiumseife verwendet wird.

Bei dem Lithiumfett aus einem Komplex einer Lithiumseife einer Hydroxyfettsäure und einer Borsäure besteht, soll das Verhältnis der C_{12} - bis C_{24} -Hydroxyfettsäure zur Borsäure in der Größenordnung eines Gewichtsverhältnisses von etwa 3 bis 100 Teilen oder gewöhnlich etwa 5 bis 80 Teilen Hydroxyfettsäure auf 1 Gew.-Teil Borsäure liegen. Es handelt sich also um ein Gewichtsverhältnis von etwa 0,1 zu etwa 10, oder gewöhnlich von etwa 0,5 zu etwa 5 Teilen der zweiten Hydroxycarbonsäure auf 1 Gew.-Teil der Borsäure im Fall, daß das Fett aus drei Säurekomponenten besteht.

Wenn die Lithiumfettmasse eine Kombination mindestens einer Lithiumseife einer Fettsäure und einer Dilithiumseife einer gradkettigen Dicarbonsäure besteht, soll das Gewichtsverhältnis der Lithiumseife der Fettsäure zur Dilithiumseife der Dicarbonsäure innerhalb der Größenordnung von etwa 0,025 : 1 bis etwa 20 : 1, vorzugsweise bei etwa 1 : 1 bis etwa 10 : 1 liegen.

Im allgemeinen werden etwa 0,05 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.-%, berechnet auf das Grundöl, an quaternärem Ammoniumsalz und etwa 0,05 bis etwa 10 Gew.-%, vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.-%, des metallischen Naphthenats der Fettmasse zugesetzt. Im allgemeinen kann jede brauchbare Methode zur Einverleibung dieser Verbindungen verwendet werden. Bei diesen Verfahren handelt es sich auch um solche, bei denen das Rostschutzmittel zugesetzt wird, nachdem das Fett bereits verdickt, aber bevor es abgekühlt, sowie auch eine Arbeitsweise, bei der das Rostschutzmittel unmittelbar zu dem Grundölvorrat, bevor dieser verdickt wird, zugesetzt wird. Von diesen Verfahren besteht die beste Methode darin, beide Bestandteile des Rostschutzmittels dem Grundölvorrat zuzusetzen, um auf diese Weise die optimale Verteilung in der Endmasse zu erreichen.

Lithiumfettmassen der beschriebenen Art sind in US-PS 37 58 407, US-PS 37 91 973 und 39 85 662 beschrieben. Weitere Einzelheiten und das Verfahren zur Herstellung solcher Massen lassen sich aus diesen Patenten entnehmen.

Die Schmierölgrundmasse, die bei der Herstellung der Fettmasse gemäß der Erfindung verwendet wird, kann aus irgendeinem üblichen Mineralöl, einem synthetischen Kohlenwasserstofföl oder einem synthetischen Esteröl bestehen. Im allgemeinen haben diese Schmieröle eine Viskosität in der Größenordnung von etwa 35 bis 300 SUS bei 99°C. Mineralische Schmierölgrundmassen, die bei der Herstellung der Fett verwendet werden, können aus irgendwelchen raffinierten Grundölen bestehen, die aus paraffinischen, naphthenischen oder gemischten Grundmassen hergestellt sind. Als synthetische Schmieröle können Ester von dibasischen Säuren, wie Di-2-äthylhexylsebacat, Glycolester, wie Diester von Tetraäthylenglycol mit einer C_{13} -Oxosäure oder Komplexe-ster verwendet werden, beispielsweise ein solcher, der aus 1 Mol Sebacinsäure und 2 Molen Tetraäthylenglycol mit 2 Molen 2-Äthylhexanonsäure hergestellt ist. Andere synthetische Öle, die verwendbar sind, stellen synthetische Kohlenwasserstoffe dar, wie Alkylbenzole, beispielsweise alkylierte Rückstände bei der Alkylierung von Benzol mit Tetrapropylen, oder Polymere und Mischpolymere von Alphaolefinen; ferner Siliconöle, beispielsweise Äthylphenylpolysiloxane, Methylpolysiloxane; weiterhin Polyglycolöle, beispielsweise solche, die durch

Kondensation von Butylalkohol mit Propylenoxid gewonnen sind; weiterhin Carbonatester, beispielsweise das Reaktionsprodukt eines C₈-Oxoalkohols mit Äthylcarbonat unter Bildung eines Halbesters, worauf sich die Reaktion des letzteren mit Tetraäthylenglycol anschließt. Andere geeignete synthetische Öle sind Polyphenyläther, beispielsweise solche, die 3 bis 7 Ätherbindungen und 4 bis 8 Phenylgruppen aufweisen, (wie es in US-PS 34 24 678, Spalte 3 beschrieben ist).

Nachdem die Erfindung in dieser Weise in vollem Umfang beschrieben ist, wird angenommen, daß sie unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele noch deutlicher wird.

Beispiel 1

Bei diesem Beispiel wurde eine Reihe von Fettmassen hergestellt und diese auf die Korrosionsbeständigkeit gegenüber Salzwasser getestet. Bei allen Zusammensetzungen war das Grundfett nach dem Verfahren hergestellt, wie es in Beispiel 2 der US-PS 37 58 407 beschrieben ist, nämlich durch Verdicken eines neutralen Grundölvorrats der Qualität "Solvent 600" mit einer Mischung von Lithiumseifen. Die Verdickung wurde dadurch herbeigeführt, daß 13,9 Gew.-% einer 12-Hydroxystearinsäure und 6,3 Gew.-% Methylsalicylat zum Grundölvorrat hinzugesetzt wurden. Die Masse wurde auf 71°C erhitzt, dann wurde eine wäßrige Lösung von 1,1 Gew.-% Borsäure und 6,2 Gew.-% Lithiumhydroxidmono-hydrat zugesetzt. Die Mischung wurde anschließend auf 188°C erhitzt, um eine Entwässerung zu erreichen und das Verdickungssystem herzustellen. Nach dem Verdicken wurde das Fett abgekühlt; es wurden die üblichen Oxidationsverhinderer und Stockpunktserniedriger zur Fettmasse zugesetzt, bevor diese durch eine Colloidmühle geschickt wurde. Ein Teil des so hergestellten Fettes wurde dann auf seine Korrosionsbeständigkeit gegenüber Salzwasser geprüft. Fünf weitere Anteile dieses Fettes wurden dann weiter behandelt, so daß es mindestens ein Rostschutzmittel entsprechend dem Kennzeichen der Erfindung enthielt. In jedem Fall wurde die gegen Salzwasserkorrosion schützende Komponente oder die Komponenten bei Zimmertemperatur nach dem Vermahlen des Fettes zugesetzt. Nach dieser weiteren Vermischung wurde jede Probe auf die Korrosionsbeständigkeit gegenüber Salzwasser geprüft.

Bei dem im vorliegenden Fall verwendeten Test zur Prüfung der Korrosionsbeständigkeit gegenüber Salzwasser handelte es sich um eine Modifikation des in der ASTM-Vorschrift D-1743 beschriebenen Verfahrens. Die Modifikation betrifft den Ersatz des destillierten Wassers, wie es in der Originalvorschrift ASTM-D-1743 angewendet wird, durch eine 5- oder 10%ige Lösung von synthetischem Seewasser in destilliertem Wasser entsprechend den Angaben in der ASTM-D-Vorschrift D-665-IP-135. Eine weitere Modifikation bezieht sich auf die Lagerung der befeuchteten und eingefetteten Lager während 24 Stunden bei 52°C anstelle der Lagerung während 48 Stunden bei 52°C, wie es in dem Originalverfahren angegeben ist. Das hier verwendete Berechnungssystem war jedoch das gleiche wie bei der ASTM-Vorschrift. Die Zusammensetzung aller sechs Anteile und die tatsächlich erzielten Ergebnisse der Korrosionsbeständigkeitsprüfung sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

	Fett Nr. 1	2	3	4	5	6
Zusammensetzung in Gew.-%						
Fett	100,0	98,5	98,0	96,5	96,5	96,5
Dimethyldicocoammoniumnitrit	—	1,5	—	1,5	1,5	1,5
Zinknaphthenat	—	—	2,0	2,0	—	—
Bleinaphthenat	—	—	—	—	2,0	—
Lithiumnaphthenat	—	—	—	—	—	2,0
Rostverhältnis	3,3,3	3,3,3	3,3,3	1,1,1	1,1,1	1,1,1

Aus dem Vorstehenden ist offenbar leicht zu entnehmen, daß, obwohl kein Bestandteil des Mehrkomponenten-Rostschutzmittels gegen Salzwasserkorrosion gemäß vorliegender Erfindung eine wirksame Verbesserung der Grundfettmasse gegen Salzwasserkorrosion bewirkt, wenn die Bestandteile allein verwendet werden, ausgezeichnete Ergebnisse jedoch dann erzielt werden, wenn zwei Komponenten in Kombination miteinander angewendet werden. Dieses Zwei-Komponenten-System ist also überraschenderweise bei mit Lithium angedickten Fettmassen wirksam.

Beispiel 2

Um den Vorteil der Masse gemäß der Erfindung darzustellen, wenn diese auf Gummidichtungen und andere Kautschukkomponenten angewendet wird, wurden Quelldaten von zwei verschiedenen Typen von Kautschuk-fluorcarbonelastomeren, nämlich Viton und Fluorel, untersucht. Die Versuche wurden 70 Stunden bei 149°C durchgeführt. Die Ergebnisse waren folgende:

Tabelle 2

	Viton % Quellung	Zustand	Fluorel % Quellung	Zustand
Grundfett 100%	-4,7	weich	-0,8	weich
1,0 Gew.-% Aminoimidazolin, und zwar eine Mischung aus Heptadecenyl- und Heptadecadienyl-imidazolin- diamin + 1,4 Gew.-% Dicocodimethylammoniumnitrit	5,4	biegsam hart, brüchig	1,0	biegsam hart, brüchig
2,0 Gew.-% Zinknaphthenat + 1,5 Gew.-% Dicocodimethylammoniumnitrit	1,9	weich, biegsam	-2,1	weich, biegsam

Die Fettmasse war im wesentlichen die gleiche, wie sie nach Beispiel 1 als 100%ige Fettmasse hergestellt war; sie enthielt 13,6 Gew.-% 12-Hydroxystearinsäure, 6,2 Gew.-% Methylsalicylat, 1,1 Gew.-% Borsäure und 5,9 Gew.-% Lithiumhydroxidmonohydrat. Die Fettmassen, welche die Rostschutzadditive enthielten, waren im wesentlichen die gleichen; sie enthielten 12,3 Gew.-% 12-Hydroxystearinsäure, 5,5 Gew.-% Methylsalicylat, 0,9 Gew.-% Borsäure und 5,1 Gew.-% Lithiumhydroxidmonohydrat.

Wie sich aus diesen Resultaten ergibt, bleibt die Anwendung des Rostschutzadditivs gemäß der Erfindung, d. h. bei Verwendung von Zinknaphthenat und quaternärem Ammoniumnitrit der Kautschuk in weichem, biegsamen Zustand, während die Verwendung einer anderen Rostschutzkombination aus Aminoimidazolin und quaternärem Ammoniumnitrit den Kautschuk in einen unerwünschten harten und brüchigen Zustand versetzt.

Patentansprüche

1. Schmierfettmischung, bestehend aus einem Grundöl als Hauptbestandteil sowie aus 2 bis 30 Gew.-% eines Verdickungssystems, dessen Bestandteile eine Lithiumseife einer C₁₂- bis C₂₄-Hydroxyfettsäure und ein Monolithiumsalz von Borsäure sowie eine rostverhindernde Menge einer Kombination aus 0,05 bis 10 Gew.-% Metallnaphthenat, bei dem das Metall die in den Gruppen I bis IV des periodischen Systems der Elemente aufgeführten Metalle umfaßt, und 0,05 bis 10 Gew.-% quaternärem Ammoniumsalz, das zwei Alkylgruppen mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen und zwei Alkylgruppen mit 8 bis 24 Kohlenstoffatomen enthält, umfassen.
2. Schmierfettmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall des Metallnaphthenats als Alkali-, Erdalkali- oder Schwermetallen besteht, während das quaternäre Ammoniumsalz ein Dimethyl-dialkyl-ammoniumsalz darstellt, bei dem die Alkylgruppen etwa 10 bis 20 Kohlenstoffatome enthalten.
3. Schmierfettmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall im Metallnaphthenat aus Zink, Blei, Lithium und Magnesium besteht und daß die Alkylgruppen im Dimethyl-dialkylammoniumsalz 12 bis 18 Kohlenstoffatome enthalten.
4. Schmierfettmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das quaternäre Ammoniumsalz ein quaternäres Ammoniumnitrit ist.
5. Schmierfettmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß 5 bis 20 Gew.-% des Verdickungssystems, 0,1 bis 5 Gew.-% des Metallnaphthenats und 0,1 bis 5 Gew.-% des quaternären Ammoniumsalzes vorhanden sind.
6. Schmierfettmischung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem quaternären Ammoniumsalz um Dimethyl-dicocoammoniumnitrit handelt.
7. Schmierfettmischung nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyfettsäure 16 bis 20 Kohlenstoffatome aufweist.
8. Schmierfettmischung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydroxyfettsäure 12-Hydroxystearinsäure ist.
9. Schmierfettmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Verdickungssystem mindestens eine Lithiumseife enthält, die sich von einer Fettsäure mit einer Hydroxygruppe, Epoxygruppe oder einer äthylenisch ungesättigten Gruppe ableitet, und daß mindestens eine Dilithiumseife vorhanden ist, die sich von einer geradkettigen Dicarbonsäure ableitet.